

В. Г. Буриндин, О. В. Стоянов, А. В. Артёмов,
Е. В. Масленникова, Ю. И. Рудневская

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ НА СВОЙСТВА ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ.

ЧАСТЬ 1. ИЗМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА КФС ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ХРАНЕНИИ

Ключевые слова: карбамидоформальдегидная смола, функциональный состав, магний хлористый.

Изучено изменение физико-химических свойств КФС марки КФ-МТ-15 при длительном хранении в присутствии хлористого магния, а также изменение функционального состава смолы.

Keywords: ureaformaldehyde resin, functional composite, magnesium chloride.

Change of physic-chemical properties UF resins of mark KF-MT-15 is studied at long-term storage in the presence of magnesium chloride, and also change of functional composition of resin

Введение

Карбамидоформальдегидные смолы (КФС) широко применяются в качестве связующих при изготовлении древесных композиционных материалов, а в производстве древесностружечных плит (ДСтП) они составляют около 90% всех применяемых смол.

На кафедре ТППМ проводятся исследования по применению других связующих для изготовления ДСтП [1-5].

КФС обладают рядом недостатков: низкая гидролитическая стойкость; высокий уровень эмиссии формальдегида; достаточно небольшой срок их хранения (25-45 суток). Поэтому исследования, направленные на повышение срока хранения, являются актуальными [6].

Предварительные исследования показали, что введение хлористого магния в состав КФС марки КФ-МТ-15 приводит к медленному отверждению при повышенной температуре (95-100°C).

Целью данной работы является исследование изменения функционального состава и свойств КФ-МТ-15 при длительном хранении в присутствии $MgCl_2$.

Экспериментальная часть

Для изучения свойств КФС была использована промышленная смола марки КФ-МТ-15, изготовленная в ОАО «Уралхимпласт» г. Нижний Тагил со следующими характеристиками.

Расход хлористого магния составил 1 % от массы сухой смолы, применялся в виде 20 % раствора.

Расчет функционального состава КФ-МТ-15 с использованием ИК-Фурье спектроскопии проводился по работе [7].

Результаты и их обсуждение

С целью установления изменения свойств КФ-МТ-15 (с добавлением и без добавления хлористого магния) при хранении были проведены исследования, представленные в табл. 2.

Полученные результаты указывают, что при хранении КФ-МТ-15 в течение 60 сут. происходит увеличение времени желатинизации, условной вязкости и уменьшение предельной смешиваемости смолы с водой и свободного формальдегида.

Таблица 1 – Физико-химические свойства КФ-МТ-15

Наименование показателя	Норма ТУ 6-06-12-88	Результаты анализа
Массовая доля сухого остатка, %	66,0 + 2,0	68,0
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,15	0,1
Вязкость условная при 20°C по вискозиметру ВЗ-246 (сопло 4 мм), с	50-80	61
Время желатинизации при 100°C с 1% хлористого аммония, с	50-70	50
Предельная смешиваемость с водой, при которой наблюдается коагуляция, по объему	1:2 – 1:10	1:5
Внешний вид	Однородная суспензия светло-желтого цвета без механических включений	Соответствует

Поведение КФС при хранении можно объяснить следующими причинами. КФС относятся к термореактивным олигомерам, имеющие в своей структуре амидные и метилольные группы.

Наличие этих группировок приводит при хранении к протеканию следующих реакций:

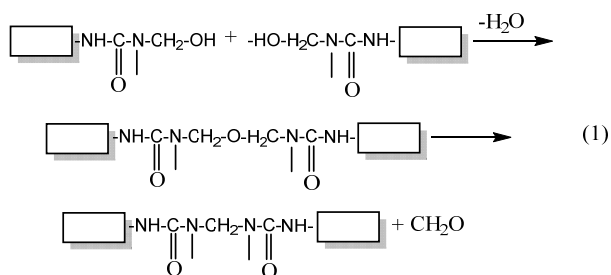
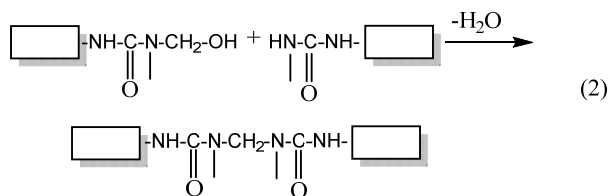
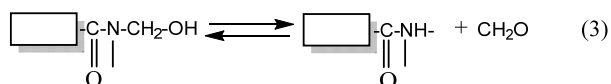


Таблица 2 – Физико-химические свойства смолы марки КФ-МТ-15 в зависимости от срока хранения

Параметры	КФ-МТ-15				КФ-МТ-15 + MgCl ₂			
	Срок хранения, сут.				Срок хранения, сут.			
	7	21	35	60	7	21	35	60
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Время желатинизации при 100 ⁰ С с 1% хлористого аммония, с	50	51	54	60	56	54	64	73
Вязкость условная при 20 ⁰ С по вискозиметру ВЗ-246, с	61	52	56	61	39	47	53	66
Предельная смешиваемость смолы с водой, при которой наблюдается коагуляция, по объему	1:5	1:4	1:3	1:3	1:5	1:4	1:3	1:3
Массовая доля сухого остатка, %	68	68	73	68	66	68	73	68
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,1	0,6	0,6	0,6	0,1	0,9	0,5	0,5



Такое изменение содержания свободного формальдегида в КФ-МТ-15, по нашему мнению, связано с тем, что реакция карбамида с формальдегидом относится к обратимым реакциям:



Поэтому при хранении КФС стремится к равновесному состоянию с выделением формальдегида.

Введение хлористого магния в состав карбамидной смолы незначительно изменяет ее макропоказатели (см. табл.2).

Для уточнения процессов, происходящих при хранении карбамидной смолы, проведены дополнительные исследования с использованием ИК-Фурье спектроскопии и был определен функциональный состав КФС при различных сроках хранения (табл.3).

Таблица 3 – Функциональный состав КФ-МТ-15 при различных сроках хранения по данным ИК-Фурье спектроскопии

Параметры	КФ-МТ-15		КФ-МТ-15 + 1 % MgCl ₂	
	Срок хранения, сут.		Срок хранения, сут.	
	7	35	7	35
Содержание общего азота, %	22,1	22,1	22,0	22,0
Массовая доля сухого остатка КФ-МТ-15	0,68	0,76	0,67	0,74
Содержание общего азота в пересчете на сух.ост. КФС	32,5	29,1	33,0	29,9
Содержание общего азота, моль/кг абс.сух.смолы	23,2	20,8	23,6	21,3
Содержание метилольных групп, моль/кг абс.сух.смолы	6,9	7,1	5,5	5,5
Абсолютное содержание третичных амидогрупп, %	10,6	9,5	10,7	9,7
Содержание третичных амидогрупп, моль/кг абс.сух.смолы	7,6	6,8	7,7	6,9
Сумма первичных и вторичных амидогрупп, моль/кг абс.сух.смолы	15,7	14,0	15,9	14,4
Мольное соотношение суммы первичных и вторичных амидогрупп к метилольным группам	2,3	2,0	2,9	2,6

Введение хлористого магния в КФ-МТ-15 приводит к снижению содержания свободных метилольных групп (см. табл.3) за счет образования координационных связей с Mg²⁺, при этом их содержания не изменяется при хранении.

Наоборот, показатель мольное соотношение суммы первичных и вторичных амидогрупп к метилольным группам в присутствии хлористого магния имеет большее значение, что увеличивает вероятность реакции (2), тем самым должно приводить к снижению эмиссии формальдегида из древесных композиционных материалов.

Таким образом, введение хлористого магния в состав КФ-МТ-15 приводит к повышению стабильности при хранении и снижению ее токсичности.

Литература

1. О.Ф. Шишлов, С.А. Дождиков, В.В. Глухих, О.В. Стоянов. Изучение влияния содержания карданола на свойства фенолкарданолформальдегидных новолачных смол. Клеи. Герметики. Технологии, 5, 15-18 (2013).
2. О.М. Подковыркина, В.Г. Бурындин, О.В. Стоянов, А.В. Артёмов. Изучение процесса отверждения олигомерной системы: карбамидоформальдегидная смола – кислые ортофосфаты. Вестник Казанского технол. ун-та, 14, 134-136 (2013).
3. А.Ю. Балашкина, Н.С. Баулина, О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих. Влияние техно-логических факторов на свойства древесно-стружечных плит с фенолкарданолформаль-дегидными связующими. Вестник Казанского технол. ун-та, 3, 76-78 (2012).
4. О.Ф. Шишлов, Н.С. Баулина, В.В. Глухих. Влияние содержания карданола в фенолкарданолформальдегидных смолах на изменение их свойств при хранении. Вестник Казанского технол. ун-та, 3, 91-93 (2012).
5. О.Ф. Шишлов, Н.С. Баулина, В.В. Глухих. Влияние отвердителей на кинетику отверждения резольных фенолкарданолфор-мальдегидных смол. Вестник Казанского технол. ун-та, 6, 38-41 (2012).
6. Э. Роффэзль, Выделение формальдегида из древесностружечных плит.- Экология, Москва, 1991. 159 с.
7. Н.Н. Молоткова. Функциональный состав олигомеров и его влияние на химическую структуру отвержденных мочевиноформальдегидных смол. Дисс. канд. хим. наук. Москва, 1988. 148 с.

© **В. Г. Бурындин** – д.т.н., проф., зав. каф. технологии переработки пластических масс УГЛТУ, vgb@usfeu.ru; **О. В. Стоянов** – д.т.н., проф., зав. каф. технологии переработки пластических масс КНИТУ, ov_stoynov@mail.ru; **А. В. Артёмов** – к.т.н., доцент каф. технологии переработки пластических масс УГЛТУ; **Е. В. Масленикова** – магистрант той же кафедры; **Ю. И. Рудневская** – студ. той же кафедры.